

DERWENT-ACC-NO: 2003-882145

DERWENT-WEEK: 200407

COPYRIGHT 2005 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Low elastic rubber composition for manufacture
of sealant, comprises ethylene-propylene-diene
rubber vulcanized by organic sulfur-containing curing
agent, process oil and carbon black

PATENT-ASSIGNEE: SUMITOMO RUBBER IND LTD[SUMR]

PRIORITY-DATA: 2001JP-0359695 (November 26, 2001)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
PAGES MAIN-IPC		
JP 2003160692 A	June 3, 2003	N/A
008 C08K 005/01		

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
APPL-DATE		
JP2003160692A	N/A	2001JP-0359695
November 26, 2001		

INT-CL (IPC): C08J005/00, C08K003/04 , C08K005/01 , C08K005/43 ,
C08L023/16

ABSTRACTED-PUB-NO: JP2003160692A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - A low elastic rubber composition comprises (in wt.pts)
ethylene-propylene-diene rubber (100), process oil (200 or more) and
carbon black (20 or more) having average particle diameter of 80 nm or less.
Ethylene-propylene-diene rubber is vulcanized by an organic sulfur-
containing curing agent.

DETAILED DESCRIPTION - An INDEPENDENT CLAIM is included for molding
which is formed from the low elastic rubber composition.

USE - For forming molding (claimed) such as sealant, damping material and impact-absorbing material.

ADVANTAGE - The low elastic rubber composition provides a vulcanized molding having favorable exterior, flexibility, strength and hardness.

DESCRIPTION OF DRAWING(S) - The graph shows the vulcanization curve of ethylene-propylene-diene rubber. (Drawing includes non-English language text).

CHOSEN-DRAWING: Dwg.1/2

TITLE-TERMS: LOW ELASTIC RUBBER COMPOSITION MANUFACTURE SEAL COMPRISE ETHYLENE

PROPYLENE DIENE RUBBER VULCANISATION ORGANIC SULPHUR
CONTAIN CURE
AGENT PROCESS OIL CARBON BLACK

DERWENT-CLASS: A12 A35 E13

CPI-CODES: A04-B01E; A04-G08; A04-G09; A12-R08; E07-E03; E10-J02D; E31-N04D;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M3 *01*

Fragmentation Code

C116 F014 F019 F653 F699 H2 H212 K0 K2 K222

K299 K3 K352 K399 M280 M320 M413 M510 M522 M530

M540 M782 M904 M905 Q132 Q140 R038

Specific Compounds

05179K 05179M

Chemical Indexing M3 *02*

Fragmentation Code

C106 C810 M411 M782 M904 M905 M910 Q140 Q333 R038

Specific Compounds

01669K 01669M 05085K 05085M

Registry Numbers

1669U

Chemical Indexing M3 *03*

Fragmentation Code

M210 M211 M212 M213 M214 M215 M216 M220 M221 M222

M223 M224 M225 M226 M231 M232 M233 M320 M416 M610

M620 M782 M905 Q140 R038

Specific Compounds

A00NGK A00NGM

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 1669U

ENHANCED-POLYMER-INDEXING:

Polymer Index [1.1]

018 ; G0817*R D01 D51 D54 ; R00326 G0044 G0033 G0022 D01 D02 D12
D10 D51 D53 D58 D82 ; R00964 G0044 G0033 G0022 D01 D02 D12 D10

D51

D53 D58 D83 ; H0033 H0011 ; P1309 H0124 ; H0124*R ; P1150

Polymer Index [1.2]

018 ; B9999 B3930*R B3838 B3747 ; B9999 B4035 B3930 B3838 B3747
; B9999 B3792 B3747 ; K9449 ; B9999 B4171 B4091 B3838 B3747 ;

B9999

B4182 B4091 B3838 B3747 ; ND04 ; ND01 ; Q9999 Q9007

Polymer Index [1.3]

018 ; R05085 D00 D09 C* 4A ; A999 A237

Polymer Index [1.4]

018 ; D01 D23 D22 D32 D41 D42 D50 D88 F65 F34 ; R01520 D00 F20 Zn
2B Tr O* 6A ; R00122 D01 D11 D10 D50 D93 F36 F35 ; A999 A146 ;

A999

A771

Polymer Index [1.5]

018 ; D01 S* 6A ; A999 A157*R

Polymer Index [1.6]

018 ; A999 A340*R ; S9999 S1376

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C2003-250422

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-160692

(P2003-160692A)

(43) 公開日 平成15年6月3日 (2003.6.3)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード* (参考)
C 0 8 K 5/01		C 0 8 K 5/01	4 F 0 7 1
C 0 8 J 5/00	C E S	C 0 8 J 5/00	C E S 4 J 0 0 2
C 0 8 K 3/04		C 0 8 K 3/04	
5/43		5/43	
C 0 8 L 23/16		C 0 8 L 23/16	
審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 8 頁)			

(21) 出願番号 特願2001-359695 (P2001-359695)

(22) 出願日 平成13年11月26日 (2001.11.26)

(71) 出願人 000183233

住友ゴム工業株式会社

兵庫県神戸市中央区脇浜町3丁目6番9号

(72) 発明者 榊 俊明

兵庫県神戸市中央区脇浜町3丁目6番9号

住友ゴム工業株式会社内

(74) 代理人 100075155

弁理士 亀井 弘勝 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 低弾性率ゴム組成物およびそれを用いた成形体

(57) 【要約】

【課題】 エチレン-プロピレン-ジエンゴムを主材料とする、低弾性率ゴム組成物とそれを用いた成形体を提供する。

【解決手段】 エチレン-プロピレン-ジエンゴムを主体とするゴム成分100重量部、プロセスオイル200重量部以上、および平均粒子径80nm以下のカーボンブラック20重量部以上を含有する組成物であって、前記エチレン-プロピレン-ジエンゴムが有機含硫黄加硫剤で加硫されてなる低弾性率ゴム組成物、およびこのゴム組成物よりなる成形体。本ゴム組成物は、厚みのある成形体に加硫しても、良好な外観の加硫仕上がりを示し、また柔軟性と、必要十分な強度および硬度とを具備するものである。

【特許請求の範囲】

【請求項1】エチレン-プロピレン-ジエンゴム100重量部、プロセスオイル200重量部以上、および平均粒子径80nm以下のカーボンブラック20重量部以上を含有する組成物であって、前記エチレン-プロピレン-ジエンゴムが有機硫黄加硫剤で加硫されていることを特徴とする低弾性率ゴム組成物。

【請求項2】前記有機硫黄加硫剤が4, 4'-チオビス-ジモルフォリンである請求項1記載の低弾性率ゴム組成物。

【請求項3】前記プロセスオイルの流動点が-35℃以下である請求項1または2記載の低弾性率ゴム組成物。

【請求項4】請求項1～3のいずれかに記載の低弾性率ゴム組成物で形成されていることを特徴とする成形体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、エチレン-プロピレン-ジエンゴム（EPDM）を主体とするゴム成分を用いてなる低弾性率ゴム組成物と、そのゴム組成物より形成され加硫後に良好な外観を呈する成形体に関する。

【0002】

【従来の技術】これまでにEPDMは、ゴム材料の一つとして種々のゴム組成物あるいは成形体の原料として用いられている。例えば、特開平7-33922号公報には、特定性状のEPDMと、加硫剤（硫黄、有機過酸化物）、充填剤からなるゴム組成物を自動車ウォーターホースおよび建材ガasketに用いることが開示されており、また特開平9-67485号公報にも硫黄粉末で加硫したプレーキホース等のホース類に用いることが提案されている。特開2000-212351号公報には、特定性状のEPDMを対象にフェノール樹脂系加硫剤および/またはイオウ系加硫剤の存在下に動的加硫してなる熱可塑性エラストマー組成物と、それを用いた止水シートが開示されている。上記のEPDM組成物は、いずれも比較的硬質の弾性体であって、多量の軟化剤を含む系ではない。

【0003】本願出願人は、先にEPDMに多量のプロセスオイルなどの軟化剤を添加することにより、柔軟性に優れ、圧縮永久歪が小さく、白己粘着性を有する低弾性率ゴム組成物をいくつか提案している（特開2000-256493号公報、特開2000-230090号公報、特開2001-253983号公報）。これらの低弾性率ゴム組成物は、その特性から例えば通信ケーブルクロージャー等のシール材に好適であり有用性が高いものである。

【0004】すなわち、それ以前のシール材は、硬質のゴム部材すなわちJIS K6253（タイプAデュロメーター）で規定される硬度で表わすとき、40程度もしくはそれ以上の硬度を有するものが用いられていたものである。このような硬度の大きいシール材は、ケーブル

との密着性が悪いことから、作業にあたってケーブルにシーリングテープ等を巻いてシール材との間を埋めることが必要である。また、ゴムの種類としては、エピクロルヒドリンゴムが低温で硬くなりにくいことから主に使用されてきた。

【0005】しかしながら、シーリングテープを用いると、作業工程が非常に面倒になり、長い作業時間を要する。また、シーリングテープは通常未加硫ゴムでできており、ケーブルからシール材を外すときにはその未加硫ゴムがケーブルに密着し、うまく剥がすことができない。そのため、再組み立てが困難であるという問題を生じていたが、上記公開公報に開示のEPDMをゴム成分の主体とする低弾性率ゴム組成物は、それらの問題を有しないものである。

【0006】上述の低弾性率ゴム組成物は、EPDMに軟化剤を多量に添加することを可能ならしめたことにより、柔軟性に優れ、圧縮永久歪が小さく、白己粘着性を有するという特性を付与し得たものである。これらのゴム組成物において、加硫剤には主として硫黄（粉末硫黄）が用いられており、また加硫促進剤としてチアゾール系、スルフェンアミド系、ジチオカーバメート系の硫黄系のものが用いられている。このような粉末硫黄による加硫は最も普通に使用されている加硫系であり、破断伸びが大きい、低温での圧縮歪みが小さい、などの特徴を有する。硫黄加硫では、軟化剤を添加しないとき、例えば図1（b）のような加硫曲線を呈する。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】EPDMは、軟化剤の少ない系では、加硫により硬いゴムを形成するが、その場合は厚みが大きい成形体であっても何ら問題のない加硫成形体が得られる。しかしながら、軟化剤を多量に含みかつ加硫剤として硫黄を用いた配合物がある程度厚みの大きい金型に流し込み、加熱加熱すると金型の合わせ目やバリ溝に近い部分が破壊して、外観良好なゴム成形体が得られないという問題がある。このメカニズムは次のとおりであると推測される。

【0008】本来、ゴムは高温下では体積が膨張する。したがって、練りゴムを加硫型に仕込んで加熱加硫すると熱伝導によりゴム温度が上昇するにつれて、練りゴムは膨張する。このとき、ある程度厚みの大きい形状のものを加硫しようとする、表面に近い部分と中心部とでは熱の伝わり方に違いを生じ、中心部は表面部分よりも遅れて膨張することになる。そして、温度が上がると共にゴムの粘度は低下して流動しやすくなり、そのために金型の合わせ目やバリ溝から流出しようとする。

【0009】また、軟化剤は熱膨張係数がゴムと同等もしくはそれよりも大きく、特に充填剤が共存するときは確実に熱膨張が大きくなる。そのために、軟化剤を多量に含んだゴム配合系では、熱膨張係数が通常の硬度のゴムよりも大きく、膨張しやすくなる。一方、加硫は温度

の高いところ、すなわちゴム配合物の表面から始まり、次第に内部に向けて進行する。ここで、加硫速度が速いときには、表面のゴムが加硫されていても内部は未だ未加硫という状態になる。温度が上昇するにつれて、加硫と膨脹が同時に進行するため、まず表面のゴムが加硫すると、ゴムはもはや流れなくなる。しかし、その状態のままでは伝熱により内部のゴムは膨脹を始める。そのために、表面の加硫したゴムを突き破って、金型の合わせ目やバリ溝に逃げようとする現象が起こる。内部のゴムは、その後の温度上昇により加硫し、固定化する。この結果、加硫ゴムは金型の合わせ目やバリ溝の近くの部分がボロボロになり、外観不良となる。

【0010】因みに、純ゴム配合物の体積膨脹係数 $[10^{-4}K^{-1}]$ を、「ゴム工業便覧＜第4版＞（社）日本ゴム協会」に記載のデータに基づいて、 β （体積膨脹率） $=3 \times \alpha$ （先膨脹係数）により計算すると次の表1のとおりになる。

【0011】

【表1】

ゴム材料	体積膨脹係数 ($10^{-4}K^{-1}$)
EPDM	6.9~7.2
NR	6.8~6.9
SBR	6.9
CR	6
IIR	5.4

【0012】すなわち、純EPDMゴム配合物の体積膨脹係数は、NR、SBR、CRあるいはIIRに比較して大きいといえる。しかも、EPDMに多量の軟化剤とさらにカーボンブラックを配合した系ではもっと体積膨脹係数が大きくなり、加硫による成形体を得ようとするとき、上記の問題が起こってくる。本発明の目的は上記の課題を解決しようとするものである。

【0013】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、本発明者らは加硫速度に及ぼす諸要因を検討し、EPDMに多量の軟化剤とさらにカーボンブラックを含む配合系であっても、加硫剤として有機含硫黄化合物を用いれば、加硫までに十分な時間が取り得るとの意外な知見を見出し、これに基づいてさらに検討した結果、外観良好な加硫ゴム成形体を得ること成功したものである。

【0014】すなわち、本発明は、

1) エチレン-プロピレン-ジエンゴム 100重量部、プロセスオイル 200重量部以上、および平均粒子径80nm以下のカーボンブラック20重量部以上を含有する組成物であって、前記エチレン-プロピレン-ジエンゴムが有機含硫黄加硫剤で加硫されていることを特徴とする低弾性率ゴム組成物。

2) 前記有機含硫黄加硫剤が4, 4'-チチオ-ビス-ジモルフォリンである上記1)項記載の低弾性率ゴム組

成物、

3) 前記プロセスオイルの流動点が -35°C 以下である
上記1)または2)項記載の低弾性率ゴム組成物、および、

4) 上記1)～3)項のいずれかに記載の低弾性率ゴム組成物で形成されていることを特徴とする成形体、である。

本発明の前記低弾性率ゴム組成物 1) は、加硫剤として有機含硫黄加硫剤を用いていることに大きな特徴を有し、通常主流とされている硫黄粉末や、あるいは有機のペルオキシド又はヒドロペルオキシドを用いる有機過酸化物による加硫は行わないものである。この有機含硫黄加硫剤としては、4, 4'-ジチオビス-ジモルフォリン (R) あるいはテトラメチルチウラムジスルフィド (TT) などがあげられるが、とりわけ R が好ましく用いられる。

【0015】前記有機含硫黄加硫剤を用いることにより、多量のプロセスオイルの存在下であっても加硫開始時間を遅らせながらも十分な加硫量が確保でき、圧縮永久歪みが十分なレベルまで抑制された加硫物を得ることができる。後述の実施例1の図1(a)の加硫曲線に示すように、有機含硫黄加硫剤Rを用いるとき、加硫までに十分な時間を取ることができる。一般に、加硫が開始する速さの指標としてスコーチタイムが使われる。スコーチタイムは、通常、ムーニー粘度計で測定されるが、JSR製CURELASTメーター、すなわち経過時間ごとにゴム配合物に回転せん断力を加えたときのトルクから加硫度を判定する装置を用いることによっても測定できる。すなわち、トルクが上がるということは加硫が始まるためであり、トルクが上がり始めるまでの時間が長ければ加硫が遅いことを意味する。

【0016】図1(a)から、有機含硫黄加硫剤を使用すると、加硫開始までの時間が長いものの、その後は加硫が着実に進み最大値に達した後、そのレベルが保たれている。このように、最大値レベルが保たれているということは、とりもなおさず加硫が多くても、熱で劣化しないことを意味する。したがって、厚みのある成形体を加硫する場合であっても、内部が十分に加硫するまで加熱を続けたとき表面のゴムは過加硫状態とはなるが、トルクが最大値に保たれていて劣化を起こさない。すなわち、本発明の前記成形体4)は、加硫後も表面に破壊を起こさず、非常に外観良好な加硫成形体が得られる。

【0017】本発明の低弾性率ゴム組成物は、その硬度がJIS K6253（タイプAデュロメーター使用）で表わすとき約20以下となるように調整されており、柔軟性を有する。この硬度は、好ましくは約15以下とし、さらに好ましくは約10以下とする。

【0018】

【発明の実施の形態】以下に、本発明を詳細に説明する。本発明の低弾性率ゴム組成物において、ゴム材料に

はEPDMが使用されるが、これ自体は公知のものを使用できる。ここでいうEPDMとは、エチレン、プロピレンおよびジエンの3成分からなる合成ゴムである。EPDMのムーニー粘度は、その分子量の指標になり、分子量が高いほど粘度は大きく、逆に分子量が低くなれば粘度も低くなる。本発明においては、125℃におけるムーニー粘度が非油展の状態90~130、好ましくは70以上のEPDMが使用される。EPDMの分子量が高いとき、強度が大きくなるというメリットがある。

【0019】EPDMのヨウ素価は、本ゴム中のジエン成分量の指標となり、ヨウ素価が大きいときジエン成分が多いことを表す。ヨウ素価が大きくなると反応性が高くなり、加硫が容易になるが、ジエン成分に起因する耐老化性や耐候性の悪化も引き起こし易くなる。本発明においては、耐老化性、耐候性を考慮して、ヨウ素価は20以下であるEPDMが好ましく選択される。また、EPDMを構成するジエンは特に限定されないが、加硫の速いエチリデンノルボネン(ENB)が好ましい。本発明の低弾性率ゴム組成物は、EPDMをゴム材料とするものであるが、本発明の目的を阻害しない限りにおいて、少量の他のゴム材料を含むことを除外するものではない。

【0020】次に、本発明の低弾性率ゴム組成物におけるプロセスオイルは流動点が-35℃以下であることが望ましく、EPDM100重量部に対して200重量部以上含有せしめる。前記プロセスオイルの含有量は、好ましくは250重量部以上であり、一方上限量は成形体の柔軟性と強度を阻害しない限りにおいて特に限定されないが通常は約700重量部まで可能であり、好ましくは500重量部までである。

【0021】前記プロセスオイルは、低温下でも柔軟な機能を発揮させる目的から、その流動点がJISK2269の測定基準において-35℃以下であるものが好ましく使用される。またEPDMと相溶性のよいものを選択され、そのためにはSP(Solubility Parameter)値が6~8程度あることが好ましい。前記プロセスオイルの好ましい例としては、パラフィンオイルや、アロマ分がほとんどなくパラフィン成分の多いナフテンオイル、SP(Solubility Parameter)値が6~8前後の低分子量液状エチレン-プロピレンコポリマーもしくはオリゴマー等が挙げられる。その具体例としては、ダイアナプロセスPX-90(出光興産株式会社製、流動点-45℃)などが挙げられる本発明の低弾性率ゴム組成物においては、柔軟性ととともに強度も付与するためにEPDM100重量部に対して平均粒子径が80nm以下のカーボンブラック20重量部以上を含有せしめる。前記カーボンブラックの配合量は、さらに好ましくは30重量部以上である。配合量が20重量部に満たないときは補強効果が期待できず、その一方上限量は本発明組成物が目的とする機能を損なわない限りにおいて特に制

限はないが、一般的に前記合計量100重量部に対し、約200重量部までである。また、平均粒子径が80nmを越えると補強効果が少なくなる。

【0022】前記カーボンブラックの種類としては、SAF(Super Abrasion Furnace)、ISAF(Intermediate Super Abrasion Furnace)、HAF(High Abrasion Furnace)、FEF(Fast Extrusion Furnace)あるいはGPF(General Purpose Furnace)などが挙げられる。また、ASTM規格であらわすとき、N-220、N-330、N-660等のグレードものが好ましい。本発明の低弾性率ゴム組成物は、圧縮永久歪をより小さくし柔軟性を高める目的等から、EPDMが加硫されていることが必要であり、その加硫剤として前記のとおり有機含硫黄加硫剤を用いるものであり、その中でも4,4'-チチオビス-ジモルフォリン(R)が好ましい。また、テトラメチルチウラムジスルフィド(TT)は、加硫剤を硫黄とするときの加硫促進剤として用いられることがあるが、本発明では硫黄の不存在下にそれ自体を加硫剤として用いるものである。有機含硫黄加硫剤は、EPDM100重量部に対して0.1~15重量部、好ましくは1~8重量部を添加する。

【0023】本発明の低弾性率ゴム組成物には、前記の必須成分と共に、必要に応じて、加硫活性化剤、充填剤、凝燃剤、粘着付与剤、顔料、加工助剤、紫外線安定剤あるいは老化防止剤等を添加することができる。加硫活性化剤としては、亜鉛華、ステアリン酸等を用いることができ、通常、合計量で1.5~8重量部使用すればよいが、さらに多く添加しても特に問題は生じない。

【0024】充填剤としては、例えば炭酸カルシウム、クレイ、炭酸マグネシウム等を0~300重量部が使用できる。凝燃剤としては、例えば水酸化アルミニウム、三酸化アンチモン等を0~100重量部用いることができる。粘着付与剤としては、例えばクマロン-インデン樹脂、脂肪族系炭化水素樹脂、脂環族系炭化水素樹脂等や、液状ポリブテンあるいは液状ポリイソプレン等の低分子量成分を0~200重量部用いることができる。

【0025】顔料としては、有機系、無機系のものをいづれも使用でき、例えばリトボン、酸化チタン等があげられる。加工助剤としては、例えばステアリン酸、脂肪酸エステル等を0~50重量部使用可能である。本発明の低弾性率ゴム組成物は、EPDMに前記特定のプロセスオイルおよびカーボンブラックを配合し、混練したものを加硫することによって製造される。混練は、通常のニーダーが使用可能である。加硫は、プレスもしくは射出成型を採用し、150~200℃、3~12分間で行われる。

【0026】本発明の低弾性率ゴム組成物は、JISK6253(タイプAデュロメーター使用)で規定される方法で測定したときその硬度が約20以下、好ましくは15以下、さらに好ましくは10以下となるように調

製されるが、この硬度は前記のようにプロセスオイルおよびカーボンブラックを含有せしめることを必須要件とし、さらにその他の添加物の種類と量、あるいは加硫の程度を調整することによって達成できる。このような硬度を有するとき、そのゴム組成物が低弾性率、すなわち柔軟性を示すものである。

【0027】また別の硬度測定法として、高分子計器(株)製のゴム硬度計「アスカーC2型」を用いて硬度を測定したときに、本発明の低弾性率ゴム組成物の硬度が60以下であることが好ましく、より好ましくは50以下であり、さらに好ましくは40以下である。本発明の低弾性率ゴム組成物は、上記で特定される硬度に加えて、JIS K6262に規定される方法で測定したときの70℃における圧縮永久歪が40%以下であることが好ましく、30%以下であればさらに好ましい。

【0028】本発明の低弾性率ゴム組成物は、上記のような性状を有することから、各種の成形体、例えばシール材、防振材、衝撃吸収材等の製造に利用できる。成形体の製造は、例えば上記の未加硫ゴム組成物を所望の型に金型成型した後、加熱・加硫することによって常法どおり実施できる。本発明の低弾性率ゴム組成物は、とりわけ、ケーブルと筐体との隙間のシール用として好適である。すなわち、前記のように柔軟性に富むことから、通信ケーブルクロージャー用シール材として使用するときケーブルへの密着性が高く、シール性が改善されたものであり、取り付けも容易である。従来のゴム部材は硬度が高く、ケーブルに密着しないことから、シーリングテープを併用してきたが、本発明の低弾性率ゴム組成物をシール材として用いるときはそのような併用の必要がなくなり、シール作業が非常に簡単になる。しかも、シール材として必要な強度も有し、またケーブルから容易に離すことができることから再組み立ても可能である。それに加えて、ゴム材料としてEPDMを用いていることから、耐候性および耐老化性を有する。

【0029】

【実施例】以下に、実施例および比較例をあげて本発明をさらに具体的に説明する。なお、以下において調製されたゴム組成物の常態物性等は、次の方法により測定した。

【常態物性の試験方法】

(1) 硬度：次の2方法により測定した。

【0030】a) JIS K6253(デュロメーターAおよびデュロメーターEを使用)に規定される方法により測定した。

b) 高分子計器(株)製のゴム硬度計「アスカーC2型」を用いて測定し、アスカーC2硬度として表わした。

(2) 破断強度(TB)および破断伸び(EB)：JIS K6251に規定される引張試験により測定した。

(3) 圧縮永久歪：JIS K6262に規定される方

法により、70℃で72時間、圧縮したときの圧縮永久歪を測定した。

(4) M100(MPa)およびM300(MPa)：前記(2)のTBおよびEBの測定において同時に測定した。

(5) 引裂試験：クレセント形試験片を用いて、JIS K-6252に記載の方法により測定した。[共通する材料成分]以下の実施例および比較例において共通して用いた材料成分について、それらの性状等を以下に示す。

【0031】EPDM：住友化学工業(株)製の「エスプレン670F」(エチレンとプロピレンの合計量100に対するエチレン含量；66重量%、100℃におけるムーニー粘度；63、ジエン含量；4.0重量%、ジエン成分；ENB、パラフィンオイル100重量部を含む)を用いた。

パラフィン系プロセスオイル：出光興産(株)製の「ダイアナプロセスPX-90」(流動点；-45℃、動粘度；40℃において110cSt, SP値；7.1)を用いた。

【0032】カーボンブラック：三菱化学(株)製の「ダイアブラックH」を用いた。

老化防止剤：チバスペシャルティケミカルズ製の「イルガノック1010」を用いた。

金属不活性剤：チバスペシャルティケミカルズ製の「イルガノックMD1024」を用いた。この物質は老化防止剤としても作用する。

実施例1

EPDM 200重量部、パラフィン系プロセスオイル 50重量部、カーボンブラック 50重量部、酸化亜鉛 5重量部、ステアリン酸 1重量部、老化防止剤(1) 0.2重量部、老化防止剤(2) 0.2重量部、加硫剤として4,4'-ジチオビス-ジモルフォリン[大内新興化学工業(株)製の「バルノックR」] (「加硫剤R」とする) 3重量部を内容積3L容ニーダーで混練した。

【0033】上記で混練したゴム組成物について、JSR製キュラストメーターV型を用いて170℃での加硫曲線を測定した。その測定曲線を図1(a)に示す。また、上記の混練したゴム組成物をブロック形状(30mm×40mm×50mm)に成型し、170℃で40分間加硫した。加硫後のブロックは、端部の欠けもなく良好な外観状態を有するものであった(図2a参照)。

比較例1

EPDM 200重量部、パラフィン系プロセスオイル 50重量部、カーボンブラック 50重量部、酸化亜鉛 5重量部、ステアリン酸 1重量部、老化防止剤(1) 0.2重量部、老化防止剤(2) 0.2重量部、加硫剤として粉末硫黄 1重量部(「加硫剤S」とする)、加硫促進剤メルカプトベンゾチアゾール[大内新興化学工業(株)]

製、ノクセラーM] 1重量部(「加硫促進剤M」とする)、加硫促進剤ジ-n-ブチルジチオカルバミン酸塩[大内新興化学工業(株)製、ノクセラーBZ] 0.5重量部(「加硫促進剤BZ」とする)、加硫促進剤テトラエチルチウラジウムスルフィド[大内新興化学工業(株)製、ノクセラーTET] 0.5重量部(「加硫促進剤TET」とする)、および加硫促進剤ジエチルジチオカルバミン酸テルル[大内新興化学工業(株)製、ノクセラーTTTE] 0.5重量部(「加硫促進剤TTTE」とする)を内容積3L容器で混練した。

【0034】上記で混練したゴム組成物について、JSR製キュラストメーターV型を用いて170℃での加硫曲線を測定した。その測定曲線を図1(b)に示す。また、上記の混練したゴム組成物をブロック形状(30mm×40mm×50mm)に成型し、170℃で40分間加硫した。加硫後のブロックは、バリ部や金型合わせ目に接する部分のゴムがボロボロになっており、外観不良であった(図2b参照)。

【0035】比較例2

EPDM 200重量部、パラフィン系プロセスオイル 50重量部、カーボンブラック 50重量部、酸化亜鉛 5重量部、ステアリン酸 1重量部、老化防止剤(1) 0.2重量部、老化防止剤(2) 0.2重量部、加硫剤としてジクミルパーオキサイド[日本油脂(株)製、「パークミルD」](「加硫剤D」とする) 0.9重量部、架橋助剤多官能性メタクリレートモノマー[精工化学(株)製、「ハイクロスM」](「架橋助剤M」とする) 2重量部を用いた以外は、比較例1と同様にして処*

*理してゴム組成物とブロック成形体を調製し、加硫を試みたがでなかった。比較例3加硫剤としてp-キノンジオキシウム[大内新興化学工業(株)製の「バルノックGM」] 3重量部(「加硫剤GM」とする)を用いたこと以外は、実施例1と同様に処理したが、ブロック成形体の加硫はでなかった。

【0036】比較例4

加硫剤としてN, N'-m-フェニレンジマレイミド[大内新興化学工業(株)製の「バルノックPM」] 3重量部(「加硫剤PM」とする)を用いたこと以外は、実施例1と同様に処理したが、ブロック成形体の加硫はでなかった。

比較例5

加硫剤として加硫剤GM 5重量部とジクミルパーオキサイド 0.9重量部(「加硫剤D」とする)を用いたこと以外は、実施例1と同様に処理したが、ブロック成形体の加硫はでなかった。

【0037】比較例6

加硫剤として、加硫剤PM 3重量部と加硫剤D 0.9重量部とを用いたこと以外は、実施例1と同様に処理した。このとき加硫して得られたブロックは、比較例1の場合と同様に、バリ部や底部の金型合わせ目に接する部分のゴムがボロボロになっていた(図2c参照)。以上の実施例1と、比較例1～6について、それらの配合割合、得られた成形体の性状、および物性の測定結果をまとめて表2に示す。

【0038】

【表2】

	比重	実施例1 PHR	比較例1 PHR	比較例2 PHR	比較例3 PHR	比較例4 PHR	比較例5 PHR	比較例6 PHR
EPDM	0.87	200	200	200	200	200	200	200
プロセスオイル	0.87	200	200	200	200	200	200	200
カーボンブラック	1.8	50	50	50	50	50	50	50
亜鉛華	5.55	5	5	5	5	5	5	5
ステアリン酸	0.94	1	1	1	1	1	1	1
老化防止剤	1.15	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
金属不活性剤	1.11	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
加硫剤(R)	1.48	3	—	—	—	—	—	—
加硫剤(GM)	1.45	—	—	—	3	—	5	—
加硫剤(PM)	1.44	—	—	—	—	3	—	3
加硫剤(D)	1.00	—	—	0.9	—	—	0.9	0.9
架橋助剤(M)	1.00	—	—	2.0	—	—	—	—
加硫剤(S)	2.10	—	1.0	—	—	—	—	—
加硫促進剤(M)	1.48	—	1.0	—	—	—	—	—
加硫促進剤(TET)	1.31	—	0.5	—	—	—	—	—
加硫促進剤(BZ)	1.26	—	0.5	—	—	—	—	—
加硫促進剤(TTTE)	1.40	—	0.5	—	—	—	—	—
(合計)		459.4	459.9	459.3	459.4	459.4	462.3	460.3
加硫ブロックの状態		良好	不良部あり	—	—	—	—	不良部あり
加硫の進行				加硫できず	加硫できず	加硫できず	加硫できず	
(常物性)								
圧縮永久歪[%] (70℃で24時間)		39	19	—	—	—	—	29
M100(MPa)		0.19	0.22	—	—	—	—	0.19
M300(MPa)		0.30	0.43	—	—	—	—	0.30
TB(MPa)		2.47	6.14	—	—	—	—	3.05
EB(%)		915	910	—	—	—	—	900
デュロメーターA硬度		11	12	—	—	—	—	12
デュロメーターE硬度		38	40	—	—	—	—	40
アスカ-C2硬度		51	54	—	—	—	—	54
引張試験[N/mm]		4.79	4.66	—	—	—	—	4.79

【0039】表2の結果から、加硫剤として4, 4'-ジチオービス-ジモルフォリンを用いて得られたブロック成形体（実施例1）は、比較例1加硫剤として粉末硫黄を用いて得られる成形体（比較例1）のように外観不良を起こすことなく、きれいな外観状態を有していた。また、物性面からみても、充分な柔軟性を有すると共に、硬度および強度も満足すべき性状を有するものである。比較例2～6のように、有機含硫黄加硫剤以外の加硫剤を用いても加硫ができないかあるいは外観不良を起こした。

【0040】

【発明の効果】以上のように、本発明は、EPDMに多量のプロセスオイルとカーボンブラックを添加した低弾性率ゴム組成物において、加硫剤として有機含硫黄化合

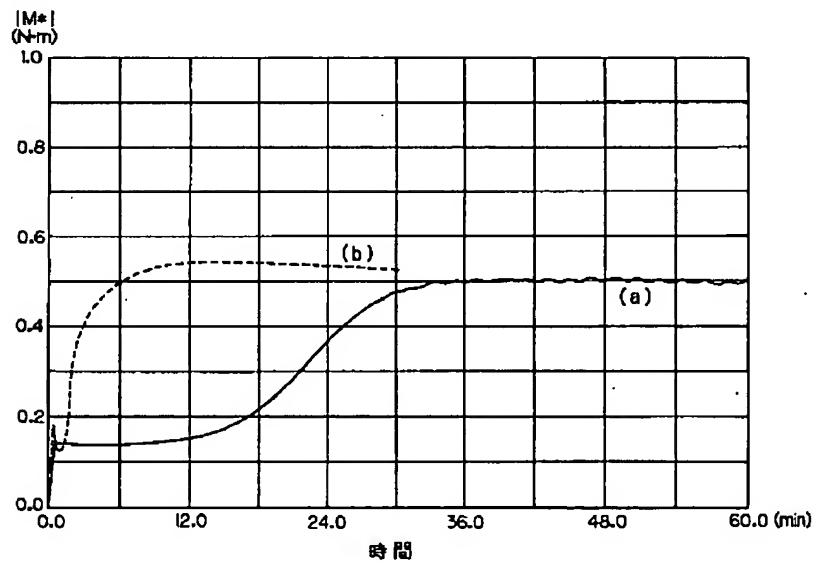
物を用いて加硫することに特徴を有する。この未加硫のゴム組成物を用いて、成形体を成型し加熱・加硫するとき、厚みの大きい形状であっても、内部まで均一に加硫が進行して外観良好な加硫成形体が得られる。また柔軟性と、必要十分な強度、硬度とを具備するものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】EPDMの加硫曲線を示し、図1(a)は、加硫剤として硫黄粉末を用いてプロセスオイルを含まない系の加硫曲線を、図1(b)は実施例1（加硫剤：4, 4'-ジチオービス-ジモルフォリン、プロセスオイル等を含む）のゴム配合物の加硫曲線をそれぞれ示す。

【図2】実施例1、比較例1および比較例2で得た加硫成形体の外観状態を示す。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4F071 AA12X AA13 AA15X AA20X
AA71 AA78 AB03 AC19 AD02
AE02 AF15 AF16 AF24 AF25
AH12
4J002 AE051 BB151 BB152 DA036
EV167 EV347 FD010 FD016
FD021 FD090 FD130 FD147
FD150 FD340 GQ01